第28卷 第4期 2016年7月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.28 No.4 Jul. 2016

专题介绍

电化学原子力显微镜在腐蚀研究中的应用

王慧如[1] 杜翠薇[1] 李晓刚[1,2] 刘智勇[1] 马宏驰[1] 王伦滔[1]

1. 北京科技大学腐蚀与防护中心 北京 100083;
2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 宁波 315201

摘要: 简述了电化学原子力显微镜的原理和成像模式,重点综述了其在合金中的相电化学、钝化、微生物腐蚀、缓蚀剂、涂层领域的应用,涵盖了成像、表面电位测量和力-距离曲线测量等多种功能;分析了其存在的一些局限性并提出了展望。

关键词: 材料失效与保护 电化学原子力显微镜 腐蚀 成像

中图分类号: TG174.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2016)04-0367-07

1 前言

腐蚀学科的发展离不开研究方法和仪器的进步。常规电化学测量手段只能获得电极表面的宏观电化学信息,具有高空间分辨率的原位电化学显微技术促进了腐蚀领域的发展,实现了从分子/原子水平来阐明界面结构、动态学和动力学。其中发明较早的扫描隧道显微镜 (STM) 要求样品表面导电,而且隧道电流受电化学研究所需的电解质溶液环境和施加的外电场的干扰[1],使得STM在腐蚀领域的应用受到限制。为了克服STM的不足,1986年,IBM公司Binning和斯坦福大学的Quate等合作发明了原子力显微镜 (AFM),它是通过探针和被测样品之间的原子力来呈现样品的表面特性,因此适用于各种体系的表面分析及多种环境下的原位测定,其分辨率也可达到原子水平。自从1991年第一个现场电化学原子力显微镜 (EC-AFM) 实验获得成功以来[2],国际上对AFM在电化学方面的研究已经取得了很多有价值的成果;然而国内的AFM普及率和使用率还比较低,并且缺乏对AFM在腐蚀研究方面研究近况总结的文章。基于此,本文对AFM进行介绍和探讨,并全面归纳了EC-AFM的应用进展。

2 AFM原理及成像模式

AFM利用一个闭环的反馈系统来成像,其基本原理来自于原子间的相互作用力和距离的对应关系,当原子间距大时,表现为引力;原子间距小时,表现为斥力。Lennard-Jones公式[3]从能量 [$E(r)$] 角度印证了这种对应关系:

$$E(r)=4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \tag{1}$$

式中,σ为原子直径,r为原子之间的距离,ε为势能井深度。

AFM的工作模式分恒力模式和恒高模式。恒力模式的工作原理为:针尖和样品表面原子之间存在相互作用力,力的作用使微悬臂发生形变,从而引起打在微悬臂上的激光反射角度随着微悬臂形变而发生变化。以此为反馈信号,描绘样品表面形貌。恒高模式则是以微悬臂本身在扫描过程中所造成的偏移量,来呈现整个样品的表面形态。而扫描过程中,扫描器固定不动并保持在一定的高度。

此为光学检测法的形貌测试原理,此外还有电学检测法,在微悬臂末端带有电极,同样可测得微悬臂对应于扫描各点的位置变化,获得样品表面形貌信息。

在AFM成像模式[4]中,接触模式利用近距离排斥力为敏感信号,通过检测微悬臂的静态偏转而获取样品形貌;敲击式则以远距离吸引力为敏感信号,利用共振频率的变化量来呈现出样品的表面形态及物理特性。

3 EC-AFM在腐蚀与防护研究中的应用

EC-AFM是将电化学分析技术和原子力显微镜技术交叉融合的一种新的纳米测试平台,研究纳米尺度的电极界面电化学反应,可以提供外加电位下溶液中的样品表面信息,包括形貌、表面化学和电化学反应等。EC-AFM被发明后,其电解池[5],成像模式[6],和探针导电性[7]不断得到改进,这为腐蚀机理的理解打开了新局面[8]。

定稿日期: 2015-09-19
基金项目: 国家自然科学基金项目 (51371036) 资助
作者简介: 王慧如,女,1992年生,硕士生
通讯作者: 杜翠薇,E-mail: dcw@ustb.edu.cn,研究方向为材料腐蚀与防护
DOI: 10.11903/1002.6495.2015.275

3.1 相电化学的研究

AFM和Kelvin探针技术相结合 (SKPFM)，可以用于原位鉴别双相不锈钢的相，避免了常规鉴别方法中的侵蚀步骤[9]对钢表面造成的损伤。Guo等[10]结合了磁力显微镜 (MFM)，电流感应原子力显微镜 (CSAFM) 和SKPFM三种技术鉴别双相不锈钢中的相。磁力显微镜通过磁畴成像，显示铁素体呈条纹状环绕在平整的奥氏体周围；相同区域采用SKPFM成像，则可知铁素体区表面电位低，奥氏体区表面电位高；CSAFM纵面电流图则指出奥氏体表面钝化膜电流高于铁素体，这是因为铁素体铬含量高，优先发生钝化。

Li等[11]利用SKPFM研究了双相不锈钢中的氢致点蚀。充氢试样的表面电位分布图显示，铁素体和奥氏体的相界处或铁素体内部区域电位较低，可认为是氢致点蚀优先发生的位置，AFM和MFM测试验证了该结论。

雍兴跃等[12]利用AFM相图研究了空泡腐蚀作用下奥氏体不锈钢表面相的变化。随着空化作用从1 h延长到6 h，三个表面组织相变为2个，晶粒间的沟壑增多。

多相合金中的不同相可能作为微电极，导致局部腐蚀或内部电流腐蚀的发生。Fu等[13]利用AFM证明，铸铁中的碳化物电阻很高，很可能无法作有效阴极。相反，临近碳化物/基质界面处为阳极，远离界面处为阴极，因此界面处腐蚀速率非常大。

Parvizi等[14]研究了Al/Cu焊接接头微观组织成分和腐蚀产生区域之间的关系，利用SKPFM测得富含Al相和其中散布的Cu颗粒二者的界面上表面电位差最高，电动力最大，局部腐蚀发生的风险最高，AFM形貌测试证明了该结论，Cu颗粒周围分布着小点蚀坑和腐蚀沟槽。

现场AFM观测直接提供了腐蚀机理信息，如研究点蚀萌生位置，观察一些合金点蚀的形状，以及探索二次相在点蚀诱发过程中的作用等[15]，目前此类研究集中在含碳化铬沉淀[16]和MnS夹杂物[17,18]的传统多晶不锈钢，Blackwood等[18]利用AFM对不锈钢的点蚀过程实时成像，发现点蚀在硫化物夹杂附近产生。Park等[19]研究发现Al_3Fe金属夹杂物在铝合金的点蚀萌生中作为阴极区，发生氧气还原反应，夹杂物周围形成点蚀坑，而且在腐蚀后期，较大的夹杂物周边形成的点蚀坑也较大。Depentori等[20]利用AFM证明了在Ti6Al4V2Nd合金浸泡于NaCl溶液中的早期阶段，晶界处的钕沉淀会优先发生腐蚀，氧化生成$Nd(OH)_3$颗粒，均匀分散在表面，形成一层扩散屏障阻止继续氧化，Ti6Al4V基体则无明显腐蚀现象。

Bettini等[21]在不同电位下利用EC-AFM实时跟踪了金属碳化物对生物医用CoCrMo合金局部腐蚀过程的影响。现场EC-AFM表明当样品处于钝化区电位时，表面平滑；在更高阳极电位 (0.5~0.7 $V_{sat\ Ag/AgCl}$) 时，极化曲线上电流增加，这是因为金属在碳化物及碳化物晶界处以蚀刻的形式溶解，而并没有发生点蚀。Bettini等[22]还观察到在1.2 $V_{Ag/AgCl}$，2507双相不锈钢相界处发生过钝化溶解，而铁素体和奥氏体组织表面保持平整。

AFM和SECM在原位探测金属间化合物引起的铝合金局部腐蚀 (例如点蚀和缝隙腐蚀) 时表现出了巨大的潜力。Davoodi等[23]利用AFM观察到在氯化物溶液中，一系列腐蚀沟槽在大块阴极金属间化合物附近形成。在接近击穿电压 (−550 $mV_{Ag/AgCl}$) 的阳极极化下，化合物和基质界面处出现了不同的局部腐蚀行为，这是由于金属间化合物类型不同造成的，大约1 m的圆形颗粒边界处发生了严重的局部溶解，而两个形状不规则颗粒 (1~2 μm) 和基质的边界区域保持完整，仅在二者之间发生了局部腐蚀。此外，将AFM和SECM相结合，得到复合模式探针，既可作微悬臂，又可作超微电极，可以实现对腐蚀过程中电化学活性区域及该区域形貌变化的实时探测，发现了铝合金点蚀的前驱物，并指出仅有少部分金属间化合物参与了整个腐蚀过程。Davoodi等[24]还利用该复合探针证明了Al合金在氯化物溶液中的局部腐蚀和金属间化合物有关，而且腐蚀发生电位低于击穿电位。此外他们还结合AFM和SECM，比较了两种铝合金材料的耐腐蚀性能。新发展的材料Al-Mn-Si-Zr合金中，电位分布相对均匀，和基质电位差异较大的粒子数量较少，腐蚀区和隧道状点蚀都较少。而在汽车热交换器的常用材料EN AW-3003合金上则观察到了更广泛的局部腐蚀行为，腐蚀产物沉积也较多。因此Al-Mn-Si-Zr合金电化学活性较低，耐腐蚀性能较好。

3.2 钝化膜及其破坏

AFM在研究金属表面钝化膜形成过程、结构以及机理中起到了重要作用。Zhang等[25]研究了Al-Ni-Ce玻璃合金中钝化膜形成和点蚀萌生过程。利用敲击模式AFM的成像功能，可以将纳米晶体α-Al从非晶基体中鉴别出来，从而可跟踪到在钝化膜形成的早期阶段，α-Al颗粒 (阳极区) 和非晶基质 (阴极区) 发生了电阻耦合，生成腐蚀产物$Al(OH)_3$。这些腐蚀产物被吸收进钝化膜中，改变了局部结构和

钝化膜组成，降低了其稳定性。

Wolff等[26]则利用AFM研究发现在弱碱(pH值为8.4)和强碱(pH值为13)性电解液中，非晶$Mg_{65}Y_{10}Cu_{15}Ag_{10}$合金上形成的钝化膜组分和形貌都有所不同。弱碱性溶液中，Cu对四元合金的钝化起主要作用，钝化膜厚而多孔，Ag在电极电位较低时起稳定钝化膜的作用。钝化膜的生长首先由扩散控制，然后由电场驱动。Wolff等认为电场驱动主要由氧化铜形成所致，而Gebert等[27]则认为是Ag的存在造成了钝化膜生长机制的改变。此外，非晶合金由于各向同性，其耐腐蚀性能比多晶合金优越，这种差异在四元合金中表面的尤为明显。

曹楚南等[28]用AFM现场观察了不锈钢在交变电场下各个阶段的成膜状况，由形貌图得知，在交变电场中，由于膜层生长不断地经历溶解和沉积的交替，使得膜层生长为非晶态结构，其生长机制不同于直流钝化。刘晓兰等[29]则利用AFM成像技术观察到载波钝化后，AZ91D镁合金表面形成一层均匀致密的表面膜。

近年来纳米晶不锈钢的点蚀和钝化机制也逐渐成为热点。Pan等[30]利用AFM观察了粗晶和纳米晶薄膜304SS的点蚀和钝化行为。纳米晶薄膜的亚稳态孔蚀发生频繁，但是其杰出的再钝化能力减小了孔蚀转变成稳态的速率，也降低了形成更大点蚀坑的倾向。Liu等[31]结合电化学噪声分析和现场AFM，发现纳米晶结构的奥氏体不锈钢耐点蚀能力要强于多晶结构。前者点蚀产生快，消失快；后者点蚀的产生和修复都较慢。

3.3 微生物腐蚀研究

AFM对于微生物腐蚀研究最大的优点是可以在水环境中给生理状态下的微生物成像，因此能原位观测细菌吸附和微生物膜的形成，进而研究腐蚀过程[32]。

Bairi等[33]利用敲击模式AFM原位观察了蚀刻金属表面细菌粘附情况，使用标准硅针尖。细菌主要聚集在锆金属间化合物处，而且假单胞菌形成粘液，聚集快且程度高，芽孢杆菌则相对分散。Aruliah等[34]在冷却水塔中发现了细菌新种类—蒂莫内马赛菌ARTYP3，并利用AFM三维成像观察到，该细菌存在时，Cu表面出现了细菌生物膜和点蚀现象，而杀菌剂可以显著抑制生物膜的形成。

Hamzah等[35]采用营养丰富的模拟海水(NRSS)为介质，利用AFM形貌成像功能观察到，随时间延长，绿脓杆菌在304不锈钢样品表面形成了较厚和不均匀的生物膜，增加了阴极区和阳极区的数量，从而产生了严重的点蚀，破坏了不锈钢的钝化膜。

杜一力等[36]用AFM研究了HSn70-1A、HSn70-1B和HSn70-1AB等3种铜合金在硫酸盐还原菌(SRB)菌液中的微生物腐蚀行为。结果表明，3种铜合金表面形成的生物膜形貌各不相同，HSn70-1AB合金表面生物膜的粗糙度大于其余两种合金，表明其生物膜最不均匀。黄金营等[37]则利用AFM证明了双季铵盐化合物MDOPD可以降低SRB参与碳钢腐蚀的机会。

Chen等[38]讨论了通过AFM所测量的细菌附着力数据分析方法。AFM光谱学则可揭示附着力和距离的关系，并且测得的力-距离曲线可以和理论模型(DLVO)相比较[39-41]。然而商业AFM的分辨率不足以直接测量单键力，因此需要泊松分析，它可以确定AFM针尖和金或云母等样品表面的单键长程利夫希茨-范德华力(LW)或短程路易斯酸碱相互作用(AB)的数量级。此外，对粘附功进行泊松分析，可以免去AFM力-距离曲线繁琐的小峰鉴别，并确定泊松分析所涉及是离散的粘附细菌细胞表面区域，而不是一个单个的分子键。

Nithila等[42]则利用AFM形貌和附着力测试研究了外加电位下细菌对纯钛的吸附，结果表明在外加阴极电位下附着力最低，而且细菌增殖情况和生物膜形成趋势都和附着力相关。

静电相互作用是很多生物过程的主要驱动力，了解生物膜中纳米级静电电位分布非常重要，否则生物分子膜内结构和功能的联系无从知晓。Moores等[43]比较了频率调制(FM-KPFM)，振幅调制(AM-KPFM)和抬起模式KPFM测量生物膜表面局部电位时的分辨率，结果显示FM-KPFM模式在生物应用方面分辨率最高，在室温空气中，该模式观察肺表面活性(PS)膜时能达到nm级空间分辨率和mV级电压敏感性。

3.4 缓蚀剂研究

缓蚀剂加入前后样品表面腐蚀形貌的变化可以用AFM的原位测量功能来比较，进而考察缓蚀剂的性能并推测缓蚀剂的缓蚀机理。Karlsson等[44]利用AFM形貌成像研究了十二烷基硫酸钠(SDS)与十二烷基磷酸钠(SDP)水性铝颜料缓蚀作用的差异。SDP以双分子层形式强烈吸附在水的表面，而SDS则没有明显吸附。表面SDP聚集状态不随时间改变，这表明SDP从氧化铝表面重排和脱附的几率很低，证实了早期研究关于SDP粘附力更强的结论。AFM图像还表明SDP双分子层在表面的覆盖率仅63%，这意味着不需要完全覆盖即可获得令人满意

的缓蚀效果。

金属表面的有机物吸附会影响表面微观力学性能，而通过原子力显微镜力曲线测试功能可以考察这种微观力学变化。Chen等[45]利用AFM研究了苯并三唑 (BTAH) 在Cu腐蚀早期阶段的缓蚀效应。AFM形貌成像结果显示，Cu_2O和$CuCl_2^-$的形成导致腐蚀初期在氯离子浓度较高的区域形成缺陷。AFM力-距离曲线结果表明缺陷区附着力强度大于未腐蚀区，这说明缺陷区存在的苯并三唑远比其它区域多。

Wang等[46]利用AFM形貌成像发现在代硫脲咪唑啉缓蚀剂 (TAI) 溶液中浸泡后的试样表面仍旧维持光滑平整，TAI的缓蚀效果来源于金属表面的一层化学吸附膜，该膜通过TAI分子中杂原子和金属表面的铁之间的配位键形成。AFM侧面高度图显示，在无缓蚀性溶液中浸泡后的样品表面粗糙度由118.06 nm增加到451.47 nm，这里由于大量腐蚀产物堆积造成的；而在TAI溶液中浸泡过后的样品表面粗糙度减小至77.17 nm (保护膜的作用)，说明TAI缓释剂可以有效抑制CO_2腐蚀。力-距离曲线显示，由于TAI疏水作用，附着力增加；而因为带正电质子化的TAI分子吸附在铁表面，AFM针尖和样品之间长程斥力减小。

Dong等[47]研究了缓蚀剂对碳钢点蚀再钝化的影响。AFM形貌成像未能检测到四乙烯戊胺吸附膜下的亚稳态蚀坑，只观察到平滑表面，而Mott-Schottky曲线和EN分析显示亚硝酸盐修复亚稳态蚀坑和使破损钝化膜再钝化都比四乙烯戊胺快。AFM力曲线则给出了膜的刚度 (弹性) 顺序：亚硝酸盐氧化膜＞原始钝化膜＞烯胺吸附膜。

摩擦力显微镜 (FFM) 是在原子力显微镜 (AFM) 表面形貌成像基础上发展的新技术。材料表面中的不同组分很难在形貌图像中区分开来，而且污染物也有可能覆盖样品的真实表面。FFM恰好可以研究那些形貌上相对较难区分、而又具有相对不同摩擦特性的多组分材料表面。Hoque等[48]利用FFM研究自组装单层膜 (SAM) 和Cu基底之间的微米或纳米级摩擦学性能。Cu基底和正十八烷基磷酸 (ODP) 等四种酸发生反应，在表面形成的四种疏水性膦酸酯自组装膜和针尖之间附着力大小相当，均比未改性的Cu低，其中ODP/Cu膜摩擦系数最低。说明这类自组装膜可用作纳米电子器件的缓蚀剂。

存在缓蚀剂的部位，针尖和碳钢基体之间接触电阻较大，施加相同电压时，反馈电流会降低，因此可通过AFM电流成像功能判断缓蚀剂的吸附情况。陈振宇等[49]由AFM电流图像得知碳钢表面有十二烷基胺吸附的部位导电性能显著下降，而且吸附服从随机分布。从AFM相位图则观察到十二硫醇溶液中自组装不同时间的铜电极表面存在着显著差异。

屈钧娥等[50]研究表明，在0.2 mol/L NaCl以及0.01 mol/L HCl介质中，AFM探针刮擦可以加速铜镍合金表面的溶解，而十二胺作为缓蚀剂，可以吸附于合金表面形成吸附膜，使针尖在界面作用时的能量分布发生改变，从而抑制合金溶解。张茜等[51]则利用AFM观察到十二胺在碳钢表面形成了单分子吸附层，提出了"几何覆盖效应"缓蚀机理。艾俊哲等[52]还利用AFM分析了阳离子缓蚀剂在电偶电极上的吸附行为及其对电偶腐蚀的抑制作用。

朱元良等[53]也利用AFM形貌图与相图研究了月桂酸根离子 ($C_{12}H_{23}O_2^-$) 对N80钢表面腐蚀垢层性质的影响，提出了垢层表面的物理模型，较好地解释了月桂酸根离子的作用机制。

可见，通过AFM的形貌测试、电流成像和力-距离曲线测试功能，可以立体直观地了解缓蚀剂在电极表面的吸脱附状态，对缓蚀剂电化学作用机理的探索十分有利。

3.5 涂层耐蚀性研究

Dhoke等[54]研究了纳米Fe_2O_3颗粒对醇酸树脂基水性涂层的腐蚀行为影响。AFM形貌图表明，在盐雾中暴露720 h后，添加纳米Fe_2O_3颗粒的涂层表面粗糙度和微观结构变化相对较小，而不含纳米颗粒的涂层则变化明显，证明了纳米Fe_2O_3颗粒可以提高涂层的耐腐蚀性能。AFM研究还表明，在紫外线下暴露110 h后，不含纳米颗粒的涂层表面完全变形，出现了气孔和裂纹，而添加纳米颗粒的涂层表面只包含极少量裂纹，降解速率显著降低，表明纳米颗粒添加不仅没有降低涂层的光学透明度，还增强了其强度，阻止其发生光降解。

Dhoke等[55]还利用AFM形貌成像功能研究了纳米ZnO颗粒对该涂层的影响，得出了类似的结果。Sarkar等[56]也利用AFM形貌成像比较了烃类和氟化烃有机涂层的表面粗糙度及表面微观网络结构密度，发现后者的粗糙度均方根值和密度都相对较高，结合水接触角测量，可分析两种涂层的润湿和超疏水性能。

为了改善镁合金材料的耐腐蚀性能，减少其在生物医用方面的限制，Gao等[57]采用微弧氧化 (MAO) 技术在镁合金上制备了多孔涂层，并在涂层

上电沉积制备了杆状纳米羟基磷灰石 (HA)，利用AFM技术对该复合涂层进行了表征。AFM图像表明HA杆的直径从95 nm到116 nm不等，涂层表面粗糙度的均方根约为42 nm。

Zhang等[58]结合ATR-FTIR和AFM估量了玻璃基底上聚对苯二甲酸乙二醇酯乙烯膜的厚度，但未能提供足够的实验细节，实验方法难以重复。Kane等[59]利用AFM来校准ATR-FTIR的红外信号测量结果，通过接触模式的AFM探针划伤涂层的方式来制造缺陷，从而可获得涂层的绝对厚度值。Khun等[60]也利用金刚石涂覆的硅针尖划伤涂层，研究环氧树脂涂层和环氧树脂复合涂层结合强度随多壁碳纳米管含量的变化。

AFM不仅可以通过高分辨率成像检测涂层表面状态，还可以通过力测试反映涂层形变情况[61]。Caicedo等[62]利用AFM绘制了TiCN/TiNbCN多层涂层的载荷-位移压痕曲线，并对压痕基质成像，利用曲线中的数据可获得弹性回复率，结合Oliver和Pharr的方法计算出弹性模量E和硬度H，从而指出该多层涂层的塑性变形抗力高于单层涂层。

AFM和SKP结合所得的SKPFM技术可以直接无损伤地检测钢的早期活性腐蚀和涂层剥离，提供亚微米分辨率的腐蚀信息。Pan等[63]利用SKPFM发现环氧涂层覆盖的碳钢三个特征区表面电位表现出了明显的对比：完整碳钢－环氧界面电位最低，涂层剥离界面较高，活性腐蚀界面最高，而且表面电位和钢的真实腐蚀电位相关。

AFM可以在原位通过探针刮擦的方式制造涂层缺陷，获得涂层耐蚀性的直接信息，而且分辨率高，结合其它表面测试技术可以对涂层机理进行深入探索。

4 结语与展望

(1) EC-AFM可在多种环境下工作，兼具原位形貌成像、电流成像、电位测量、力距离曲线测试等多种功能，在不干扰测定体系的前提下提供了多方位立体直观的电极界面信息，对相电化学、钝化、微生物腐蚀等方面机理的验证或探索十分有利。

(2) 近年来EC-AFM技术在电解池、成像模式和探针方面得到了不断的改进，出现了电化学频率调制原子力显微镜 (EC-FM-AFM) 和摩擦力显微镜 (FFM)，并且SKP，FTIR和SECM等技术相结合研究金属表面状态，大大拓宽了应用范围。

(3) 但是现在已有的AFM受扫描速率所限，对一些快速界面反应无法实现真正实时监测。因此，EC-AFM的研制将向着多功能高灵敏高速高效化发展，对动态腐蚀过程进行更加深入的探讨。

参考文献

[1] 毛秉伟. 扫描隧道显微技术及其在电化学中的应用 [J]. 化学通报, 1991, 24(6): 13

[2] Derylo M A. Development and application of scanning electrochemical-atomic force microscopy [D]. Indiana Avenue Bloomington: Indiana University, 2014

[3] Lee M, Jhe W. General theory of amplitude-modulation atomic force microscopy [J]. Phys. Rev. Lett., 2006, 97(3): 036104

[4] 陈注里, 李英姿, 钱建强等. 原子力显微镜的几种成像模式简介 [J]. 电子显微学报, 2013, 32(2): 178

[5] Valtiner M, Ankah G N, Bashir A, et al. Atomic force microscope imaging and force measurements at electrified and actively corroding interfaces: Challenges and novel cell design [J]. Rev. Sci. Instrum., 2011, 82(2): 023703

[6] Yokota Y, Fukui K. Electrochemical Applications of Frequency Modulation Atomic Force Microscopy [M]. Noncontact Atomic Force Microscopy: Springer, 2015: 461

[7] Martin-Olmos C, Rasool H I, Weiller B H, et al. Graphene MEMS: AFM probe performance improvement [J]. ACS Nano, 2013, 7(5): 4164

[8] Sure J, Shankar A R, Ramya S, et al. Corrosion behaviour of carbon materials exposed to molten lithium chloride-potassium chloride salt [J]. Carbon, 2014, 67: 643

[9] Bettini E, Kivisäkk U, Leygraf C, et al. Study of corrosion behavior of a 22% Cr duplex stainless steel: Influence of nano-sized chromium nitrides and exposure temperature [J]. Electrochim. Acta, 2013, 113: 280

[10] Guo L, Lin M, Qiao L, et al. Ferrite and austenite phase identification in duplex stainless steel using SPM techniques[J]. Appl. Surf. Sci., 2013, 287: 499

[11] Li M, Guo L, Qiao L, et al. The mechanism of hydrogen-induced pitting corrosion in duplex stainless steel studied by SKPFM [J]. Corros. Sci., 2012, 60: 76

[12] 雍兴跃, 吉静, 张雅琴等. 空化作用下奥氏体不锈钢空泡腐蚀的过程与AFM形貌 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2011, 23(2): 116

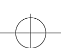
[13] Fu N, Tang X H, Li D Y, et al. In situ investigation of local corrosion at interphase boundary under an electrochemical-atomic force microscope [J]. J. Solid State Electrochem., 2015, 19(2): 337

[14] Sarvghad-Moghaddam M, Parvizi R, Davoodi A, et al. Establishing a correlation between interfacial microstructures and corrosion initiation sites in Al/Cu joints by SEM-EDS and AFM-SKPFM [J]. Corros. Sci., 2014, 79: 148

[15] Davoodi A, Pan J, Leygraf C, et al. Integrated AFM and SECM for in situ studies of localized corrosion of Al alloys [J]. Electrochim. Acta, 2007, 52(27): 7697

[16] Williford R E, Windisch C F, Jones R H. *In situ* observations of the early stages of localized corrosion in type 304 SS using the electrochemical atomic force microscope [J]. Mater. Sci. Eng., 2000, A288(1): 54

[17] Vuillemin B, Philippe X, Oltra R, et al. SVET, AFM and AES study of pitting corrosion initiated on MnS inclusions by microinjection [J]. Corros. Sci., 2003, 45(6): 1143



[18] Wijesinghe T S L, Blackwood D J. Real time pit initiation studies on stainless steels: The effect of sulphide inclusions [J]. Corros. Sci., 2007, 49(4): 1755

[19] Park J O, Paik C H, Huang Y H, et al. Influence of Fe-rich intermetallic inclusions on pit initiation on aluminum alloys in aerated NaCl [J]. J. Electrochem. Soc., 1999, 146(2): 517

[20] Depentori F, Forcellini C, Andreatta F, et al. Oxidation of neodymium precipitates in a Ti6Al4V2Nd alloy in sodium chloride solution [J]. Mater. Corros., 2015, 67(3): 277

[21] Bettini E, Eriksson T, Bostrom M, et al. Influence of metal carbides on dissolution behavior of biomedical CoCrMo alloy: SEM, TEM and AFM studies [J]. Electrochim. Acta, 2011, 56(25): 9413

[22] Bettini E, Kivisäkk U, Leygraf C, et al. Study of corrosion behavior of a 2507 super duplex stainless steel: Influence of quenched-in and isothermal nitrides [J]. Int. J. Electrochem. Sci., 2014, 9(1): 61

[23] Davoodi A, Pan J, Leygraf C, et al. Probing of local dissolution of Al-alloys in chloride solutions by AFM and SECM [J]. Appl. Surf. Sci., 2006, 252(15): 5499

[24] Davoodi A, Pan J, Leygraf C, et al. In situ investigation of localized corrosion of aluminum alloys in chloride solution using integrated EC-AFM/SECM techniques [J]. Electrochem. Solid-State Lett., 2005, 8(6): B21

[25] Zhang S, Liu Z, Wang Z, et al. *In situ* EC_AFM study of the effect of nanocrystals on the passivation and pit initiation in an Al-based metallic glass [J]. Corros. Sci., 2014, 83: 111

[26] Rao R V S, Wolff U, Baunack S, et al. Corrosion behaviour of the amorphous Mg65Y10Cu15Ag10 alloy [J]. Corros. Sci., 2003, 45 (4): 817

[27] Gebert A, Rao R S, Wolff U, et al. Corrosion behaviour of the Mg65Y10Cu15Ag10 bulk metallic glass [J]. Mater. Sci. Eng., 2004, A375: 280

[28] 张俊喜, 乔亦男, 曹楚南等. 交变电场下不锈钢的电化学行为 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(4): 191

[29] 刘晓兰, 徐雅欣, 张涛等. 载波钝化对AZ91D镁合金耐蚀性能的影响II-载波钝化对AZ91D镁合金表面特性的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(3): 187

[30] Pan C, Liu L, Li Y, et al. Pitting corrosion of 304SS nanocrystalline thin film [J]. Corros. Sci., 2013, 73: 32

[31] Liu L, Li Y, Wang F H. Pitting mechanism on an austenite stainless steel nanocrystalline coating investigated by electrochemical noise and in-situ AFM analysis [J]. Electrochim. Acta, 2008, 54 (2): 768

[32] 陈光章, 林晶, 阎永贵等. AFM技术在微生物腐蚀研究中的应用 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007, 18(6): 426

[33] Bairi L R, George R, Mudali U K. Microbially induced corrosion of D9 stainless steel-zirconium metal waste form alloy under simulated geological repository environment [J]. Corros. Sci., 2012, 61: 19

[34] Aruliah R, Ting Y P. characterization of corrosive bacterial consortia Isolated from water in a cooling tower [J]. ISRN Corros., 2014, 2014: 11

[35] Hamzah E, Hussain M, Ibrahim Z, et al. Influence of Pseudomonas aeruginosa bacteria on corrosion resistance of 304 stainless steel [J]. Corros. Eng. Sci. Technol., 2013, 48(2): 116

[36] 杜一立, 李进, 葛小鹏等. 用原子力显微镜研究铜合金微生物的腐蚀行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2008, 28(6): 321

[37] 黄金营, 只金芳, 陈振宇等. 含菌介质中MDOPD对SRB菌及生物膜腐蚀的抑制作用 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(3): 167

[38] Chen Y, Busscher H J, Van Der Mei H C, et al. Statistical analysis of long- and short-range forces involved in bacterial adhesion to substratum surfaces as measured using atomic force microscopy [J]. Appl. Environ. Microbiol., 2011, 77(15): 5065

[39] Bayoudh S, Othmane A, Mora L, et al. Assessing bacterial adhesion using DLVO and XDLVO theories and the jet impingement technique [J]. Colloid. Surface. B, 2009, 73(1): 1

[40] Boks N P, Norde W, Van Der Mei H C, et al. Forces involved in bacterial adhesion to hydrophilic and hydrophobic surfaces [J]. Microbiology, 2008, 154(10): 3122

[41] Dorobantu L S, Bhattacharjee S, Foght J M, et al. Analysis of force interactions between AFM tips and hydrophobic bacteria using DLVO theory [J]. Langmuir, 2009, 25 (12) : 6968

[42] Nithila R, Padhy N, George R, et al. Studies on effect of applied potential on bacterial adhesion forces on titanium using atomic force microscopy [J]. J. Adv. Microsc. Res., 2012, 7(2): 123

[43] Moores B, Hane F, Eng L, et al. Kelvin probe force microscopy in application to biomolecular films: Frequency modulation, amplitude modulation, and lift mode [J]. Ultramicroscopy, 2010, 110(6): 708

[44] Karlsson P M, Anderson M W, Palmqvist A E. Adsorption of sodium dodecyl sulfate and sodium dodecyl phosphate at the surface of aluminium oxide studied with AFM [J]. Corros. Sci., 2010, 52 (4) : 1103

[45] Chen Z, Huang L, Zhang G, et al. Benzotriazole as a volatile corrosion inhibitor during the early stage of copper corrosion under adsorbed thin electrolyte layers [J]. Corros. Sci., 2012, 65: 214

[46] Wang B, Du M, Zhang J, et al. Electrochemical and surface analysis studies on corrosion inhibition of Q235 steel by imidazoline derivative against CO_2 corrosion [J]. Corros. Sci., 2011, 53(1): 353

[47] Dong Z H, Shi W, Zhang G A, et al. The role of inhibitors on the repassivation of pitting corrosion of carbon steel in synthetic carbonated concrete pore solution [J]. Electrochim. Acta, 2011, 56 (17): 5890

[48] Hoque E, Derose J A, Bhushan B, et al. Low adhesion, non-wetting phosphonate self-assembled monolayer films formed on copper oxide surfaces [J]. Ultramicroscopy, 2009, 109(8): 1015

[49] 陈振宇. 基于原子力显微镜和电化学方法的缓蚀剂机理研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2010

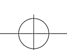
[50] 屈钧娥, 郭兴蓬. 十二胺对原子力显微镜探针刮擦加速铜镍合金表面溶解作用的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17: 297

[51] 张茜, 陈振宇, 郭兴蓬. 十二胺在碳钢表面的吸附行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(5): 288

[52] 艾俊哲, 梅平, 郭兴蓬. NaCl水溶液中缓蚀剂控制电偶腐蚀的研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2008, 28: 90

[53] 朱元良, 陈海玲, 邱于兵等. 月桂酸根离子吸附对碳钢表面垢层性质的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, (5): 427

[54] Dhoke S K, Khanna A. Effect of nano-Fe_2O_3 particles on the corro-



sion behavior of alkyd based waterborne coatings [J]. Corros. Sci., 2009, 51(1): 6

[55] Dhoke S K, Khanna A, Sinha T J M. Effect of nano-ZnO particles on the corrosion behavior of alkyd-based waterborne coatings [J]. Prog. Org. Coat., 2009, 64(4): 371

[56] Sarkar D, Farzaneh M, Paynter R. Wetting and superhydrophobic properties of PECVD grown hydrocarbon and fluorinated-hydrocarbon coatings [J]. Appl. Surf. Sci., 2010, 256(11): 3698

[57] Gao J, Guan S, Chen J, et al. Fabrication and characterization of rod-like nano-hydroxyapatite on MAO coating supported on Mg-Zn-Ca alloy [J]. Appl. Surf. Sci., 2011, 257(6): 2231

[58] Zhang Y, Zhang J, Lu Y, et al. Glass transition temperature determination of poly (ethylene terephthalate) thin films using reflection-absorption FTIR [J]. Macromolecules, 2004, 37(7): 2532

[59] Kane S R, Ashby P D, Pruitt L A. ATR-FTIR as a thickness measurement technique for hydrated polymer-on-polymer coatings [J]. J. Biomed. Mater. Res., 2009, 91(2)B: 613

[60] Khun N, Troconis B R, Frankel G. Effects of carbon nanotube content on adhesion strength and wear and corrosion resistance of epoxy composite coatings on AA2024-T3 [J]. Prog. Org. Coat., 2014, 77(1): 72

[61] Roa J, Oncins G, Díaz J, et al. Study of the friction, adhesion and mechanical properties of single crystals, ceramics and ceramic coatings by AFM [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2011, 31(4): 429

[62] Caicedo J, Amaya C, Yate L, et al. TiCN/TiNbCN multilayer coatings with enhanced mechanical properties [J]. Appl. Surf. Sci., 2010, 256(20): 5898

[63] Pan T. Delamination of organic coating on carbon steel studied by scanning Kelvin probe force microscopy [J]. Surf. Interface Anal., 2013, 45(6): 978

